

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-223006

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

H01J 1/308
H01J 9/02
H01L 21/28
H01L 29/66

(21)Application number : 11-020698

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 28.01.1999

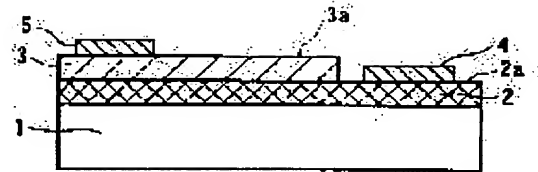
(72)Inventor : NISHIMORI TOSHIHIKO
SAKAMOTO HITOSHI

(54) DIAMOND ELECTRON EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a diamond electron emitting element capable of improving efficiency of electron emission and decreasing a driving voltage.

SOLUTION: The diamond electron emitting element comprises a diamond substrate 1, a diamond n-type semiconductor layer 2 formed on the diamond substrate 1, a diamond p-type semiconductor layer 3 formed on the diamond n-type semiconductor layer 2, ohmic electrodes 4, 5 respectively formed on surfaces 2a, 3a of the diamond n-type semiconductor layer 2 and the diamond p-type semiconductor layer 3.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-223006

(P 2 0 0 0 - 2 2 3 0 0 6 A)

(43) 公開日 平成12年 8月11日 (2000. 8. 11)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
H01J 1/308		H01J 1/30	S 4M104
9/02		9/02	C
H01L 21/28	301	H01L 21/28	B
29/66		29/66	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-20698

(22) 出願日 平成11年 1月28日 (1999. 1. 28)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 西森 年彦

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 坂本 仁志

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 100112737

弁理士 藤田 考晴 (外 3 名)

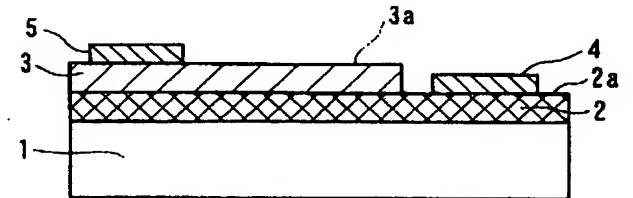
F ターム (参考) 4M104 AA10 CC01 DD26 GG01

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド電子放出素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 駆動電圧を低下させると共に電子放出の効率を向上させたダイヤモンド電子放出素子を提供する。

【解決手段】 ダイヤモンド下地基板 1 と、該ダイヤモンド下地基板 1 上に形成したダイヤモンド n 型半導体膜 2 の層と、該ダイヤモンド n 型半導体膜層上に形成したダイヤモンド p 型半導体膜 3 の層と、前記ダイヤモンド n 型半導体膜 2 の層及び前記ダイヤモンド p 型半導体膜 3 の層のそれぞれの表面 2 a, 3 a に形成したオーミック電極 4, 5 とにより、ダイヤモンド電子放出素子を構成した。



1:ダイヤモンド下地基板 4:オーミック電極 (n型用電極)
2:ダイヤモンドn型半導体膜 5:オーミック電極 (p型用電極)
3:ダイヤモンドp型半導体膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイヤモンド下地基板と、該ダイヤモンド下地基板上に形成したダイヤモンドn型半導体膜の層と、該ダイヤモンドn型半導体膜層上に形成したダイヤモンドp型半導体膜の層と、前記ダイヤモンドn型半導体膜の層及び前記ダイヤモンドp型半導体膜の層のそれぞれの表面に形成したオーミック電極とにより構成したことを特徴とするダイヤモンド電子放出素子。

【請求項2】 ダイヤモンド下地基板上にダイヤモンドn型半導体膜の層を形成する工程と、前記ダイヤモンドn型半導体膜の層上にダイヤモンドp型半導体膜の層を形成する工程と、前記ダイヤモンドn型半導体膜層及び前記ダイヤモンドp型半導体膜層のそれぞれの表面にオーミック電極を形成する工程とを具備してなり、前記ダイヤモンドn型半導体膜層を形成する工程において、所定の真空圧に減圧された真空容器内に前記ダイヤモンド下地基板を保持して所定の温度まで加熱すると共に、炭化水素ガス及びドーパ剤のガスの分子流をそれぞれ前記真空容器内が所定の圧力で前記ダイヤモンド下地基板に向けて導入するようにしたことを特徴とするダイヤモンド電子放出素子の製造方法。

【請求項3】 前記炭化水素ガス及び前記ドーパ剤のガスの分子流と共に、原子状水素ガスの分子流を前記真空容器内が所定の圧力で導入したことを特徴とする請求項2記載のダイヤモンド電子放出素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、長寿命、低電圧駆動、高効率を有するマイクロ波デバイス、パワーデバイス用のダイヤモンド電子放出素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のダイヤモンド電子放出素子の構成を図3に示して簡単に説明する。図3において、符号の1はダイヤモンド下地基板、3はダイヤモンドp型半導体膜、5及び7はオーミック電極、6はリンダーブダイヤモンド膜をそれぞれ示している。図3に示す従来のダイヤモンド電子放出素子は、ダイヤモンド下地基板1上に室温では絶縁体のリンダーブダイヤモンド膜6の層を形成し、さらにこのリンダーブダイヤモンド膜6の上にダイヤモンドp型半導体膜3の層を形成して両層間で接合を作り、ダイヤモンドp型半導体膜3及びリンダーブダイヤモンド膜6の表面3a、6aにそれぞれオーミック電極5、7を形成したものである。

【0003】このように構成されたダイヤモンド電子放出素子では、ダイヤモンドp型半導体膜3上に形成したオーミック電極5に対して、リンダーブダイヤモンド膜6上に形成したオーミック電極7に負の電圧を印加した状態で、リンダーブダイヤモンド膜6からダイヤモンドp型半導体膜3へ注入した電子をダイヤモンドp型半導

体膜3の表面3aから放出することで、ダイヤモンドの化学的安定性を利用した長寿命な電子放出素子として使用してきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来構成のものでは、室温で絶縁体となるリンダーブダイヤモンド膜6の電気伝導度が著しく低いため、電子をダイヤモンドp型半導体膜3へ注入するためには100V以上の高い電圧をオーミック電極7に印加する必要があり、ダイヤモンド電子放出素子の駆動電圧を高くする要因となっていた。

【0005】このような問題に加えて、室温で絶縁体となるリンダーブダイヤモンド膜6の結晶性が悪く、しかも、ダイヤモンドp型半導体膜3を形成した場合、リンダーブダイヤモンド膜6とダイヤモンドp型半導体膜3との接合界面やダイヤモンドp型半導体膜3中で、リンダーブダイヤモンド膜6からダイヤモンドp型半導体膜3へ注入した電子が欠陥等により再結合することがある。このため、ダイヤモンドp型半導体膜3の表面3aへ到達する電子の数が減少し、結果的に電子放出素子の効率を低下させるという問題もあった。

【0006】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、駆動電圧を低下させると共に電子放出の効率を向上させたダイヤモンド電子放出素子及びその製造方法の提供を目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため以下の手段を採用した。請求項1に記載のダイヤモンド電子放出素子は、ダイヤモンド下地基板と、該ダイヤモンド下地基板上に形成したダイヤモンドn型半導体膜の層と、該ダイヤモンドn型半導体膜層上に形成したダイヤモンドp型半導体膜の層と、前記ダイヤモンドn型半導体膜の層及び前記ダイヤモンドp型半導体膜の層のそれぞれの表面に形成したオーミック電極とにより構成したことを特徴とするものである。

【0008】このようなダイヤモンド電子放出素子によれば、高品位で且つ室温で高い電気伝導度を有するダイヤモンドn型半導体膜の層とダイヤモンドp型半導体膜の層とによりpn接合が形成されるので、ダイヤモンド電子放出素子の駆動電圧を低減でき、さらに電子の放出効率が向上する。

【0009】請求項2に記載のダイヤモンド電子放出素子の製造方法は、ダイヤモンド下地基板上にダイヤモンドn型半導体膜の層を形成する工程と、前記ダイヤモンドn型半導体膜の層上にダイヤモンドp型半導体膜の層を形成する工程と、前記ダイヤモンドn型半導体膜層及び前記ダイヤモンドp型半導体膜層のそれぞれの表面にオーミック電極を形成する工程とを具備してなり、前記ダイヤモンドn型半導体膜層を形成する工程において、所定の真空圧に減圧された真空容器内に前記ダイヤモン

ド下地基板を保持して所定の温度まで加熱すると共に、炭化水素ガス及びドーパ剤のガスの分子流をそれぞれ前記真空容器内が所定の圧力で前記ダイヤモンド下地基板に向けて導入するようにしたことを特徴とするものである。

【0010】このようなダイヤモンド電子放出素子の製造方法によれば、高品位で且つ室温で高い電気伝導度を有するダイヤモンドn型半導体膜の層を再現性よく成膜することが可能となる。

【0011】請求項3に記載のダイヤモンド電子放出素子の製造方法は、前記炭化水素ガス及び前記ドーパ剤のガスの分子流と共に、原子状水素ガスの分子流を前記真空容器内が所定の圧力で導入したことを特徴とするものである。

【0012】このようなダイヤモンド電子放出素子の製造方法によれば、炭化水素ガスを吸着したダイヤモンド下地基板の表面やダイヤモンドn型半導体膜の表面水素を脱離させることができるので、表面の活性化が可能となる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るダイヤモンド電子放出素子及びその製造方法の一実施形態を、図面に基づいて説明する。図1は本発明のダイヤモンド電子放出素子の概略構成を示す図で、図中の符号1はダイヤモンド下地基板、2はダイヤモンドn型半導体膜、3はダイヤモンドp型半導体膜、4及び5はオーミック電極を示している。また、図2はダイヤモンド下地基板1上にダイヤモンドn型半導体膜2を成膜する装置の一例を示す概略構成図で、図中の符号10は真空容器、11は真空換気装置、12は分圧計、13はダイヤモンド下地基板1を保持するホルダー、14は水素導入管、15は水素導入管14内に設置された熱フィラメント、16は炭化水素ガス導入管、17はドーパ剤導入管を示している。

【0014】図1に示すように、化学的に十分に安定なダイヤモンドを利用したダイヤモンド下地基板1上には、リン(P)をドーパされた、好適には $10^{17} \sim 10^{20}$ 個/cm³の割合でリンがドーパされたダイヤモンドn型半導体膜2の層が形成されている。さらに、このダイヤモンドn型半導体膜2の上には、ダイヤモンドp型半導体膜3の層が形成され、これらのダイヤモンドn型半導体膜2とダイヤモンドp型半導体膜3とにより、pn接合が形成されている。このpn接合には、ダイヤモンドp型半導体膜3上に形成したオーミック電極(以下、p型用電極と呼ぶ)5と、ダイヤモンドn型半導体膜2上に形成したオーミック電極(以下、n型用電極と呼ぶ)4とが設けられ、これらのダイヤモンド下地基板1、ダイヤモンドn型半導体膜2、ダイヤモンドp型半導体膜3、n型用電極4及びp型用電極5により、ダイヤモンド電子放出素子を構成している。

【0015】このように構成されたダイヤモンド電子放出素子は、ダイヤモンド下地基板1上に図2に示すような成膜装置を用いてダイヤモンドn型半導体膜3を成膜し、引き続き、従来構造(図3参照)として前述した電子放出素子の場合と同様に説明を省略した公知技術によりダイヤモンドp型半導体膜3を成膜した後、ダイヤモンドp型半導体膜3の表面3a上に形成したp型用電極5と、ダイヤモンドn型半導体膜2の表面2a上に形成したn型用電極4とを設けることにより、容易に製造することができる。

【0016】図2に示すように、成膜装置用の真空容器10は、真空排気装置11により減圧され、内部にはダイヤモンド下地基板1を保持するホルダー13が設けられている。このホルダー13には、タンタル、モリブデン又はグラファイトなどの高融点材料からなる加熱手段として、電熱ヒータ(図示省略)が取り付けられており、保持した上記のダイヤモンド下地基板1を所定の温度に加熱することができる。また、真空容器10の上部には、ホルダー13に向けてメタン、エタン、プロパン、ブタンなどのような炭化水素ガス(図中に矢印19で表示)を供給する炭化水素ガス導入管16、トリ-n-ブチルフォスフィンなどのような一般式がPR₃(但し、Pはリン、Rは水素又は炭化水素基を表わす)などで表わされるリンを含有するドーパ剤のガス(図中に矢印20で表示)を供給するドーパ剤導入管17、及び水素ガス(図中に矢印18で表示)を供給する水素ガス導入管14がそれぞれ設けられている。このうち、水素ガス導入管14の内部には、水素ガス18を加熱して励起させることにより原子状態とするタングステン製の熱フィラメント15が設けられている。つまり、水素ガス導入管14の先端からは、原子状水素ガス18がホルダー13上へ向けて供給される。なお、真空容器10に設けた分圧計12により、上述したそれぞれのガス供給圧力がモニターされる。

【0017】さて、上記各導入管14、16、17の先端とホルダー13との距離、すなわち各ガス18、19、20のダイヤモンド下地基板1までの流路長さは、各ガス18、19、20の平均自由工程の大きさよりも小さい大きさ、すなわち分子線として供給される。このような成膜装置を用いて、ダイヤモンド下地基板1上にダイヤモンドn型半導体膜2を成膜するためには、以下のようにすればよい。

【0018】最初の第1工程では、真空排気装置11により成膜装置の真空容器10内を高い真空(好適には 1×10^{-8} Torr以下)にすると共に、残留窒素や酸素を除去し、図示省略の電熱ヒーターによりホルダー13に保持されたダイヤモンド下地基板1を所定温度に加熱する。続く第2工程では、炭化水素ガス導入管16からホルダー13に向けて、炭化水素ガス19を分子流で導入する。この場合、真空容器(成膜装置)10内が所定

の圧力で、好適には 5×10^{-5} Torrの圧力で導入する。これと同時に、ドーパ剤導入管17からホルダー13に向けて、ドーパ剤のガス20を分子流で導入する。この場合においても、真空容器(成膜装置)10内が所定の圧力で、好適には $2 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$ Torrの圧力で供給する。一方、水素ガス導入管14からホルダー13へ向けて、原子状水素ガス18が分子流で供給されるようにするため、熱フィラメント15で水素ガスを加熱励起しながら所定圧力で導入する。この場合の所定圧力は、 1×10^{-4} Torrが好適である。なお、これらのガスを導入する際には、リン(P)と炭素(C)との混合比、すなわち[P]/[C]が所定の濃度となるように、好適には30000ppmとなるように、分圧計12で確認しながら上記調整を行う。

【0019】このようにして上述した各ガス18, 19, 20を分子線で供給すると、リンドープが施されたダイヤモンドn型半導体膜2をダイヤモンド下地基板1上に成膜することができ、高い電気伝導度($0.1 \sim 30 (\Omega \text{cm})^{-1}$)を有するダイヤモンドn型半導体膜2を再現性よく成膜することが可能となる。また、上述した成膜装置においては、炭化水素ガス19を吸着したダイヤモンド下地基板1の表面や、成膜中のダイヤモンドn型半導体膜2の表面2aを活性化するために、すなわち表面水素を脱離させるために、原子状水素ガス18を照射したが、表面活性化の必要がない場合には、前述した原子状水素ガス18の供給を省くようにしても良い。

【0020】このようなダイヤモンドn型半導体膜2を備えた図1のダイヤモンド電子放出素子において、ダイヤモンドp型半導体膜3の表面3a上に形成したp型用電極5に対し、ダイヤモンドn型半導体膜2の表面2a上に形成したn型用電極4に5.5Vを超える負電圧を印加するという実験を実施した結果、ダイヤモンドp型半導体膜3の表面から電子放出が確認された。

【0021】すなわち、従来のリンドープダイヤモンド膜6に代えてダイヤモンドn型半導体膜2を採用することにより、電子源の駆動電圧を100Vから5.5Vを超える程度の低い値まで低下させることができるので、従来に比べて駆動電圧を概ね1桁低下させることが可能であることを確認できた。

【0022】また、従来のリンドープダイヤモンド膜6に代えてダイヤモンドn型半導体膜2を採用した本発明のダイヤモンド電子放出素子は、ダイヤモンドp型半導体膜3の表面3a上に形成したp型用電極5に対し、ダイヤモンドn型半導体膜2の表面2a上に形成したp型用電極4に5.5Vを超える負電圧を印加するという実験を実施した結果、流れる電流値に対するダイヤモンドp型半導体膜3の表面3aから放出される電子による電流値の割合は 10^{-3} 以上という値になり、従来の 10^{-8} 以上という値と比較して高い値が得られた。このことは、ダイヤモンドn型半導体膜2を採用することによ

り、電子の放出効率を概ね5桁向上させることが可能であることを意味しており、電子の放出効率が大幅に向上することを確認できた。

【0023】このように、上述した本発明によれば、長寿命であるダイヤモンド電子放出素子に、高品位で、且つ室温で高い電気伝導度のリンドープを施したダイヤモンドn型半導体膜2を用いてpn接合を形成することで、ダイヤモンド電子放出素子の駆動電圧を低減し、電子の放出効率の改善することができた。

【0024】

【発明の効果】上述した本発明のダイヤモンド電子放出素子及びその製造方法によれば、以下の効果を奏する。

(1) 電気伝導度が高いダイヤモンドn型半導体膜とダイヤモンドp型半導体膜とによりpn接合を形成したので、ダイヤモンド電子放出素子の駆動電圧を低くすることができる。

(2) 高品位のダイヤモンドn型半導体膜とダイヤモンドp型半導体膜とによりpn接合を形成したので、ダイヤモンド電子放出素子における電子の放出効率を向上させることができる。

(3) 炭化水素ガス及びドーパ剤のガスを分子線で供給することにより、ダイヤモンド電子放出素子に適した高品位で電気伝導度の高いダイヤモンドn型半導体膜を再現性よく成膜することができる。

(4) 炭化水素ガス及びドーパ剤のガスに加えて、原子状水素ガスを分子線で供給すると、表面が活性化されることによって、より短時間でのn型半導体膜の成膜が行え、製造を効率化できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るダイヤモンド電子放出素子の一実施形態を示す構成図である。

【図2】 本発明に係るダイヤモンド電子放出素子の製造方法の一実施形態を示す図で、ダイヤモンドn型半導体膜を形成するために使用する成膜装置の概略構成図である。

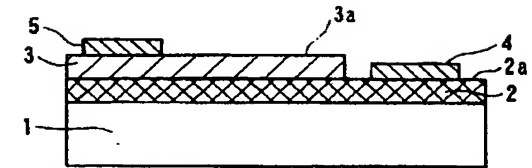
【図3】 従来のダイヤモンド電子放出素子の構成を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ダイヤモンド下地基板
- 2 ダイヤモンドn型半導体膜
- 3 ダイヤモンドp型半導体膜
- 4 オーミック電極(n型用電極)
- 5 オーミック電極(p型用電極)
- 6 リンドープダイヤモンド膜
- 7 オーミック電極
- 10 真空容器(成膜装置)
- 11 真空換気装置
- 12 分圧計
- 13 ホルダー
- 14 水素ガス導入管

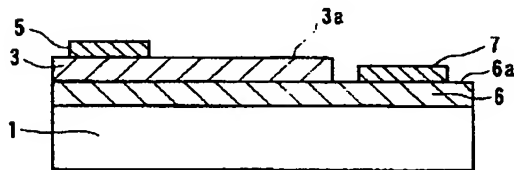
- 7
15 熱フィラメント
16 炭化水素ガス導入管
17 ドープ剤導入管

【図 1】



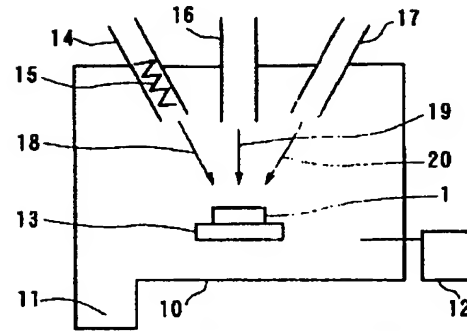
- 1:ダイヤモンド下地基板 4:オーミック電極 (n型用電極)
2:ダイヤモンドn型半導体膜 5:オーミック電極 (p型用電極)
3:ダイヤモンドp型半導体膜

【図 3】



- 8
18 水素ガス (原子状水素ガス)
19 炭化水素ガス
20 ドープ剤のガス

【図 2】



- 1:ダイヤモンド下地基板 17:ドープ剤導入管
10:真空容器 (成膜装置) 18:水素ガス (原子状水素ガス)
11:真空換気装置 19:炭化水素ガス
12:分圧計 20:ドープ剤のガス
13:ホルダー
14:水素ガス導入管
15:熱フィラメント
16:炭化水素ガス導入管